

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 193 885
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86102603.7

(51) Int. Cl. 4: **C07D 333/38**, C07D 333/44,
C07D 409/06, C09B 29/06

(22) Anmeldetag: 28.02.86

(30) Priorität: 02.03.85 DE 3507421
02.10.85 DE 3535134

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.09.86 Patentblatt 86/37

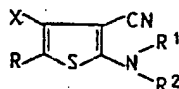
(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Schefczik, Ernst, Dr.
Dubliner Strasse 7
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: Etzbach, Karl-Heinz, Dr.
Bensheimer Ring 9 a
D-6710 Frankenthal(DE)
Erfinder: Eilingsfeld, Heinz, Dr.
Pierstrasse 9 a
D-6710 Frankenthal(DE)

(54) Thiophenderivate.

(57) Die Erfindung betrifft Verbindung der allgemeinen Formel



in der

X Fluor, Chlor, Brom SO₂Y oder gegebenenfalls substituier-
tes Hydroxy oder Mercapto,

Y Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl, Chlor oder gege-
benenfalls substituiertes Hydroxy oder Amino,

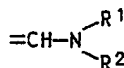
R Wasserstoff, C₁-bis C₄-Alkyl oder ein durch elektrophile
Substitution einführbarer Rest oder ein Rest der Formel -
CH=T, wobei T der Rest einer methylenaktiven Verbindung
oder eines Amins ist,

R¹ Wasserstoff, Acyl oder gegebenenfalls substituiertes Al-
kyl, Cycloalkyl oder Alkenyl,

R² Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder
Alkenyl,

R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoff ein gesättigter
Heterocyclus und

R¹ und R² zusammen ein Rest der Formel



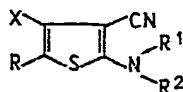
sind.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich in
Abhängigkeit von der Konstitution als Diazo-und/oder Kup-
plungskomponenten oder allgemein als Farbstoffzwi-
schenprodukte.

EP 0 193 885 A1

Thiophenderivate

Die Erfindung betrifft Verbindungen der allgemeinen Formel I



10

in der

X Fluor, Chlor, Brom, SO_2Y oder gegebenenfalls substituiertes Hydroxy oder Mercapto,

Y Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl, Chlor oder gegebenenfalls substituiertes Hydroxy oder Amino,

R Wasserstoff, C₁-bis C₄-Alkyl oder ein durch elektrophile Substitution einführbarer Rest oder ein Rest der Formel $-\text{CH}=\text{T}$, wobei T der Rest einer methylenaktiven Verbindung oder eines Amins ist,

R¹ Wasserstoff, Acyl oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl oder Alkenyl.

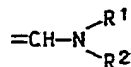
15

R² Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Alkenyl,

R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoff ein gesättigter Heterocyclus und

20

R¹ und R² zusammen ein Rest der Formel



30

sind.

Reste X sind neben den bereits genannten z.B. Alkoxy-, Cycloalkoxy-, Aralkyloxy- oder Aroxygruppen sowie die entsprechenden Mercaptoester. Im einzelnen seien beispielsweise OH, OCH₃, OC₂H₅, OC₃H₇, OC₄H₉, OCH₂C₆H₅, OC₆H₁₁, OC₆H₅, OC₆H₄CH₃, OC₆H₄Cl, SH, SCH₃, SC₂H₅, SC₃H₇, S₄H₉, SCH₂C₆H₅, SC₂H₄OH, SCH₂COOCH₃, SCH₂COOC₂H₅, SC₆H₁₁, SC₆H₅ oder SC₆H₄CH₃ genannt.

Reste Y sind beispielsweise CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₆H₁₃, C₆H₁₁, C₆H₉, C₆H₅-CH₂, C₆H₅-CH₂-CH₂, C₆H₅, Cl, C₆H₄, C₆H₃-CH₂H₄, Cl, OH, CH₃O, C₂H₅O, C₃H₇O, C₆H₅O, C₆H₄-CH₂O, C₆H₃-CH₂-CH₂O, C₆H₅O, ClC₆H₄O, CH₃C₆H₄O, NH₂, NHCH₃, N(CH₃)₂, NHC₂H₅, N(C₂H₅)₂, NHC₆H₅, N(C₆H₅)₂, NHC₆H₄, NHC₆H₄-CH₂, NHC₆H₄Cl oder NCH₂C₆H₄.

Elektrophil einführbare Reste R sind z.B. Cl, Br, NO, NO₂, SO₃H, CHO, CN oder Acylreste, wobei Acylreste z.B. CH₃CO, C₂H₅CO, C₆H₅CO, CH₃SO₂, C₂H₅SO₂ oder C₆H₅SO₂ sind.

Methylenaktive Verbindungen der Formel H₂T sind beispielsweise Verbindungen der Formel



wobei Z Cyan, Nitro, Alkanoyl, Aroyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, Carboxyl, Carbonester oder gegebenenfalls substituiertes Carbamoyl ist, sowie die Verbindungen der Formeln:

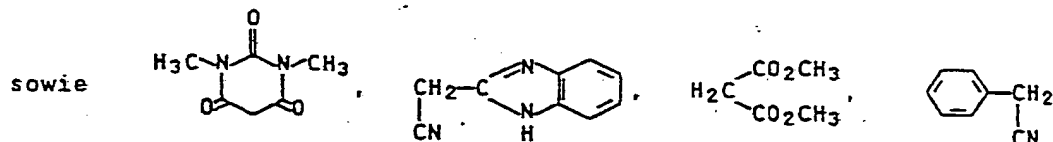
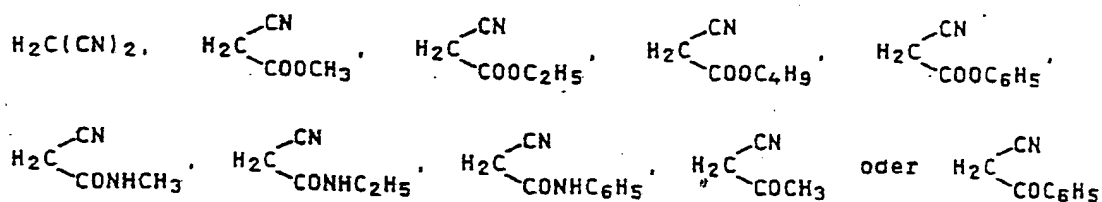
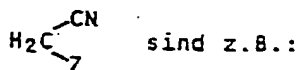
50

55

60

65

2



Aminreste T sind z.B. $=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$, $=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ oder allgemein Reste der Schiff'schen Basen der Amine.

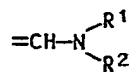
Als Alkylreste für R sind z.B. CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 oder C_6H_5 zu nennen.

Reste R' und R² sind neben Wasserstoff im Rahmen der allgemeinen Definition z.B. gegebenenfalls durch Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy, C₁-bis C₄-Alkoxy, C₁-bis C₄-Alkanoyloxy, C₁-bis C₄-Alkoxycarbonyl, Phenyl oder Tölyl substituiertes C₁-bis C₄-Alkyl, C₂-bis C₄-Alkenyl oder C₁-bis C₇-Cycloalkyl.

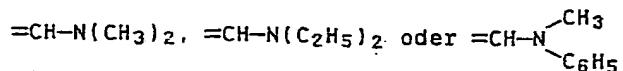
Im einzelnen seien beispielsweise genannt CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_6H_5 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOC}_4\text{H}_9$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{COOC}_4\text{H}_9$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Allyl oder Methallyl.

Zusammen mit dem Stickstoff sind R' und R² z.B. Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, Piperazino oder N-Methylpiperazino.

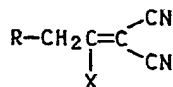
Reste der Formel



sind vorzugsweise



Zur Herstellung der Verbindungen der Formel I mit R = H oder C₁-bis C₄-Alkyl kann man Verbindungen der Formel II



mit Schwefel abgebenden Verbindungen umsetzen. In die Verbindung der Formel I mit R = H können durch elektrophile Substitution Reste R nach den üblichen Methoden eingeführt werden.

Weiterhin kann die Verbindung der Formel I mit R = H und X = OH auch dadurch hergestellt werden, daß man die Verbindung der Formel



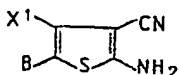
mit Malodinitril umsetzt und anschließend mit einem Sulfid reagieren läßt.

Einzelheiten der Herstellung können den Beispielen entnommen werden, in denen sich Angaben über Teile und Prozente, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht beziehen.

In der japanischen Offenlegungsschrift 84/42376 von Nippon Kayaku Co. ist angegeben, daß man durch Umsetzung von Mercaptoessigestern mit Malodinitril Verbindungen der Formel I erhalten würde. Wie jedoch schon aus J. Org. Chem. **38**, 3616 (1973) sowie J. Heterocyclic Chem. **16**, 1541 (1979) hervorgeht, trifft das nicht zu, denn bei diesen Reaktionen entstehen ausschließlich Triazolderivate.

Die Verbindungen der Formel I eignen sich sowohl als Diazo- als auch als Kupplungskomponenten, sofern R = H ist.

Von besonderer Bedeutung als Diazokomponenten sind Verbindungen der Formel Ia



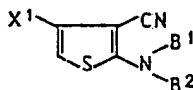
in der

X' Chlor, Hydroxy, C₁-bis C₄-Alkoxy oder -Alkylthio, Methylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Hydroxysulfonyl, Phenoxy- oder

Phenylthio und

B Wasserstoff, C₁-bis C₄-Alkyl, Formyl, Acetyl, Nitro, Hydroxysulfonyl oder Cyan sind.

Als Kupplungskomponenten sind besonders wertvoll Verbindungen der Formel Ib



in der

B' Wasserstoff, C₁-bis C₄-Alkyl, C₂-oder C₃-Hydroxyalkyl, Cyanethyl, C₁-bis C₄-Alkoxy-carbonylethyl, C₁-bis C₄-Alkyl-oxo-xyethyl, Allyl, Benzyl, Phenylethyl oder Cyclohexyl und

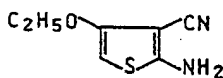
B² Wasserstoff, C₁-bis C₄-Alkyl, C₂-oder C₃-Hydroxyalkyl,

Cyanethyl, C₁-bis C₄-Alkoxy-carbonylethyl, C₁-bis C₄-Alkyl-oxo-xyethyl oder Allyl sind und

X' die für Formel I a angegebene Bedeutung hat.

Beispiele

Beispiel 1



136 Teile 2-Cyan-3-ethoxycrotonsäurenitril werden in 200 Teilen N-Methyl pyrrolidon gelöst und mit 32 Teilen Schwefelblüte versetzt. Nun gießt man 25 Teile Triethylamin zu. Dabei erwärmt sich das Reaktionsgemisch und der zunächst suspendierte Schwefel geht in Lösung. Bei Erreichen von 50 °C wird mit einem Wasserbad gekühlt und die Temperatur auf 40 - 50 °C gehalten. Nach 2 Stunden wird die klare Lösung mit 1000 Teilen Wasser versetzt, wobei

das Reaktionsprodukt kristallin ausfällt. Es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Man erhält 142 Teile 2-Amino-3-cyan-4-ethoxythiophen in Form leicht braunstichiger Kristalle, die beim Lagern stark nachdunkeln. Eine aus Toluol umkristallisierte Probe zeigt einen Schmelzpunkt von 145 - 146 °C und folgende Analysenwerte:

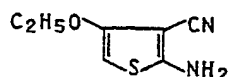
$C_7H_8N_2OS$ (168)

ber.: C 50,0 H 4,8 N 16,7 O 9,5 S 19,0

gef.: 50,0 4,9 16,8 9,8 18,9

IR- und NMR-Spektren stehen mit der Konstitution im Einklang.

Beispiel 2



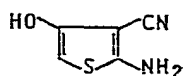
15

600 Teile Dimethylformamid, 40 Teile Triethylamin und 128 Teile Schwefelblüte werden bei Raumtemperatur gerührt. Nun gibt man teilweise 544 Teile 2-Cyan-3-ethoxycrotonsäurenitril in dem Maße zu, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches sich ohne Heizung bei 40 - 45 °C hält. Nach beendeter Zugabe rührt man 4 Stunden nach und versetzt dann mit 4000 Teilen Wasser. Man stellt die Kristallsuspension durch Zugabe von Essigsäure neutral und arbeitet wie in Beispiel 1 beschrieben auf.

Ausbeute: 623 Teile 2-Amino-3-cyan-4-ethoxythiophen, das sind 92,7 % der Theorie.

20 Beispiel 3

25



Zu einem siedenden Gemisch aus 168 Teilen 2-Amino-3-cyan-4-ethoxythiophen und 500 Raumteilen Methanol wird eine Lösung von 20 Raumteilen conc. Salzsäure in 100 Raumteilen Wasser getropft. Man kocht noch 2 Stunden unter Rückfluß, verdünnt mit 400 Raumteilen Wasser und

35

saugt ab. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen erhält man 136 Teile 2-Amino-3-cyan-4-hydroxythiophen. Eine aus Essigsäure umkristallisierte Probe schmilzt nicht bis 300 °C und zeigt folgende Analysenwerte:

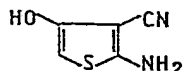
$C_5H_4N_2OS$ (140)

ber.: C 42,9 H 2,9 N 20,0 O 11,4 S 22,9

gef.: 43,0 3,0 19,7 11,8 22,5

Das Produkt ist laut IR-Spektrum identisch mit der nach Beispiel 4 hergestellten Verbindung.

Beispiel 4



55

Zu einem Gemisch aus 178 Teilen Chloracetylchlorid, 104 Teilen Malonsäure dinitril und 900 Teilen Dimethylformamid werden unter Eiskühlung 350 Teile Triethylamin getropft. Man rührt die Lösung noch 1 h bei Raumtemperatur, gibt sie dann in eine Mischung aus 294,5 Teilen einer 40 %igen wäßrigen Ammoniumsulfidlösung, 1000 Teilen Eis und 1000 Teilen Wasser und rührt das Reaktionsgemisch

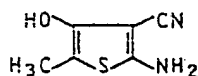
60

sch noch 3 h bei Raumtemperatur. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 137 Teile (62 % d. Th.) 2-Amino-3-cyan-4-hydroxythiophen.

Schmp.: > 300 °C (aus Eisessig), IR (KBr): 3260, 3061 (NH₂), 2219 (C≡N), 1668, 1641 cm⁻¹ (C=O).

Beispiel 5

65



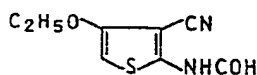
194 Teile Triäthylorthopropionat und 66 Teile Malodinitril werden am absteigenden Kühler 1 h bei 100 °C gerührt. Zum Entfernen flüchtiger Bestandteile wird 30 Minuten lang Vakuum angelegt und dann erkalten gelassen. Man nimmt in 150 Raumteilen Dimethylformamid auf und gibt 32 Teile Schwefelblüte zu. Nun werden 100 Raumteile Triethylamin zugetropft, die Temperatur wird durch Kühlen bei < 60 °C gehalten. Man rührt noch 2 h bei 50 °C nach,

setzt 500 Teile Wasser und 150 Teile conc. Salzsäure zu und kocht 1 h. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 131 Teile 2-Amino-3-cyan-4-hydroxy-5-methylthiophen. Die Verbindung ist alkalilöslich, eine aus Pentanol umkristallisierte Probe schmilzt bei 275 -276 °C und zeigt folgende Analysenwerte:

$C_6H_6N_2OS$ (154)

| | | | | | | | | | |
|---------|------|---|-----|---|------|---|------|---|------|
| ber.: C | 46,8 | H | 3,9 | N | 18,2 | O | 10,4 | S | 20,8 |
| gef.: | 47,0 | | 4,2 | | 17,9 | | 10,3 | | 20,5 |

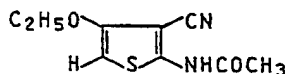
Beispiel 6



Zu 500 Teilen Acetanhydrid werden bei Raumtemperatur 200 Teile Ameisensäure getropft und nach 2 Stunden 168 Teile 2-Amino-3-cyan-4-ethoxythiophen eingetragen. Man rührt 4 h bei 50 °C und läßt dann 1000 Teile Wasser

in der Wärme zulaufen. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 174 Teile 2-Formylamino-3-cyan-4-ethoxythiophen von Schmelzpunkt 191 -192 °C (aus Pentanol).

Beispiel 7



100 Teile wasserfreies Natriumacetat werden in 400 Raumteile Acetanhydrid eingetragen. Dazu, gibt man 168 Teile 2-Amino-3-cyan-4-ethoxythiophen und kocht 4 h unter Rückfluß. Dann tropft man in der Wärme 800 Teile Wasser

zu, läßt erkalten und saugt ab. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen erhält man 194 Teile 2-Acetylamino-3-cyan-4-ethoxythiophen vom Schmelzpunkt 242 -243 °C - (aus Essigsäure).

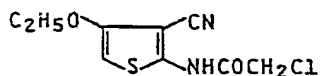
$C_9H_{10}N_2O_2S$ (210)

| | | | | | | | | | |
|---------|------|---|-----|---|------|---|------|---|------|
| ber.: C | 51,4 | H | 4,8 | N | 13,3 | O | 15,2 | S | 15,3 |
| gef.: | 51,2 | | 4,7 | | 13,3 | | 15,5 | | 15,2 |

Analog wurde 2-Propionylamino-3-cyan-4-ethoxythiophen hergestellt, Schmelzpunkt 223 -224 °C (aus Pentanol).

Beispiel 8

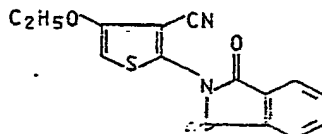
65



168 Teile 2-Amino-3-cyan-4-ethoxithiophen werden in 500 Raumteilen Dimethylformamid gelöst. Dazu gibt man 101 Teile Triethylamin und tropft bei 50 °C 130 Teile Monochloracetylchlorid zu. Man rührt 4 h bei 50 °C nach und trägt dann das Reaktionsgemisch auf 2000 Teile Wasser aus. Nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und

Trocknen erhält man 240 Teile 2-(2-Chloracetylamino)-3-cyan-4-ethoxithiophen. Eine aus Essigsäure umkristallisierte Probe schmilzt bei 243 -244 °C und hat einen Chlorgehalt von 14,1 % (ber. 14,5 %).

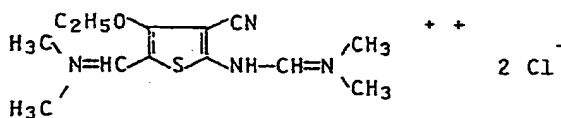
Beispiel 9



In 1000 Teilen Essigsäure werden 90 Teile wasserfreies Natriumacetat und 160 Teile Phthalsäureanhydrid gelöst. Dazu gibt man 168 Teile 2-Amino-3-cyan-4-ethoxithiophen und kocht 6 h unter Rückfluß. Man verdünnt mit 500 Teilen Wasser, läßt erkalten und saugt ab. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen erhält man 203 Teile 2-Phthaloylimino-3-cyan-4-ethoxithiophen mit einem Schmelzpunkt von 173 -174 °C (aus Essigsäure).

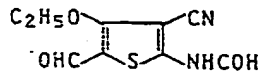
Beispiel 10

Zu einer Lösung von 200 Teilen Dimethylformamid in 2000 Raumteilen Toluol werden unter Kühlen bei 10 -20 °C 350 Teile Phosphoroxichlorid zuge tropft. Dann trägt man 168 Teile 2-Amino-3-cyan-4-ethoxithiophen ein und rührt 8 Stunden bei 40 °C. Nach dem Erkalten werden die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt, mit Ethylacetat gewaschen und im Vakuum bei 30 °C getrocknet. Man erhält 271 Teile einer Verbindung der Konstitution



mit einem Cl⁻-Gehalt von 19,9 % (ber. 20,2 %), Schmelzpunkt 159 -160 °C.

Beispiel 11



In ein Gemisch aus 1500 Raumteilen Chloroform und 250 Teilen Dimethylformamid werden unter Eiskühlung 400 Teile Phosphoroxichlorid eingetropft. Dann gibt man 168 Teile 2-Amino-3-cyan-4-ethoxithiophen zu und kocht 4 h unter Rückfluß. Beim Erkalten scheiden sich farblose Kristalle ab. Man verdünnt mit 500 Raumteilen Ethylacetat, saugt ab und wäscht die Kristalle mit Ethylacetat nach. Der

Kristallkuchen wird in 2000 Teile Eiswasser eingetragen und unter Rühren mit Natronlauge auf pH =8 gestellt. Nach 4 Stunden wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 176 Teile 2-Formylamino-3-cyan-4-ethoxy-5-formylthiophen. Eine aus Pentanol umkristallisierte Probe schmilzt bei 230 -231 °C und zeigt folgende Analysenwerte:

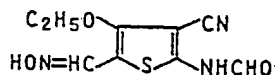
C₉H₈N₂O₃S (224)

| | | | | | | | | | |
|---------|------|---|-----|---|------|---|------|---|------|
| ber.: C | 48,2 | H | 3,6 | N | 12,5 | O | 21,4 | S | 14,3 |
| gef.: | 48,3 | | 3,9 | | 12,7 | | 21,1 | | 14,5 |

Beispiel 12

In 2000 Raumteile Methanol werden 224 Teile 1-Formylamino-2-cyan-3-ethoxy-4-formylthiophen und 120 Teile Hydroxylammoniumchlorid eingetragen und bei Raumtemperatur gerührt. Dazu gießt man eine Lösung von 80

Teilen Natriumacetat in 300 Teilen Wasser und kocht 6 Stunden unter Rückfluß. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 1000 Teilen Wasser und saugt ab. Man erhält nach dem Trocknen 232 Teile einer Verbindung der Konstitution



in Form farbloser Kristalle. Ein aus Pentanol umkristallisierte Probe schmilzt bei 255 -256 °C und zeigt die folgenden Analysenwerte:

$C_9H_9N_3O_3S$ (239)

ber.: C 45,2 H 3,8 N 17,6 O 20,1 S 13,4

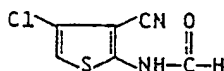
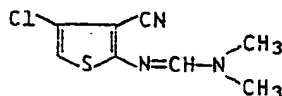
gef.: 45,2 3,7 17,4 20,1 13,3

Beispiel 13

Zu 600 Teilen Dimethylformamid werden unter Eiskühlung 87,2 Teile Phosphoroxitrichlorid getropft. Man rührt das Gemisch 0,5 h bei 5 -10°C, gibt dann 66,5 Teile 2-Amino-3-cyan-4-hydroxy-thiophen zu und erhitzt die Lösung 1 h auf 70 °C. Anschließend trägt man das Reaktionsgemisch in 2000 Teile Eiswasser ein, filtriert ab und versetzt das Filtrat unter Rühren mit 350 Teilen Natriu-

macetat. Das danach ausfallende Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 69,8 Teile (69 % d. Th.) N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-thienyl-2-)-formamidin.

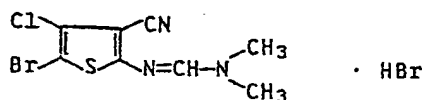
Schmp.: 67 °C (aus Toluol/Hexan), IR, (KBr): 3090 - (CH), 2222 (C=N), 1636 cm^{-1} (C=O).



4,5 Teile N,N-Dimethyl-N'-(4-chloro-3-cyan-thienyl-2-)-formamidin werden in einer Mischung aus 20 Teilen Ameisensäure und 20 Teilen Wasser 1 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 3 Teile (77 % d. Th.) N-(4-chlor-3-cyan-thienyl-2-)-formamid.

Schmp.: 241 °C, IR (KBr): 2222 (C=N), 1678, 1646 cm^{-1} (C=O).

Beispiel 15

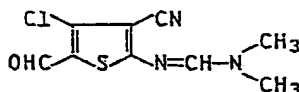


10,7 Teile N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-thienyl-2)-formamidin werden in 100 Teilen Eisessig gelöst, dann tropft man zu der Lösung 8 Teile Brom und erhitzt das Gemisch anschließend 3 h zum Sieden. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur saugt man den entstandenen Niederschlag ab, wäscht ihn mit Eisessig, dann mit

10 wäßriger Natriumbisulfidlösung und dann mit Wasser und trocknet ihn. Man erhält 13,4 Teile (72 % d. Th.) N,N-Dimethyl-N'-(5-brom-4-chlor-3-cyan-thienyl-2)-formamidinhydrobromid.

15 Zers.-P.: 223 °C, IR (KBr): 2220 (C=N), 1692, 1633 cm⁻¹ (C=N).

Beispiel 16



25

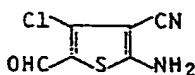
Zu 700 Teilen Dimethylformamid werden unter Eiskühlung 191 Teile Phosphoroxitrichlorid getropft, die Mischung wird noch 0,5 h bei 5 -10 °C gerührt, dann werden 70 Teile 2-Amino-3-cyan-4-hydroxy-thiophen eingetragen. Man rührt die Lösung noch 1 h bei 70 °C und gibt sie dann in 2000 Teile Wasser. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 116 Teile (96 % d. Th.) N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-5-formyl-thienyl-2)-formamidin.

Schmp.: 186 °C (aus Toluol), IR (KBr): 2220 (C=N), 1657, 1623 cm⁻¹ (C=O, C=N).

30

Beispiel 17

35



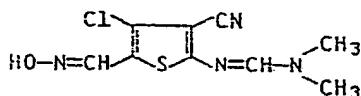
48,3 Teile N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-5-formyl-thienyl-2)-formamidin werden in einer Mischung aus 200 Teilen Ameisensäure und 200 Teilen Wasser 3 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 33,5 Teile (90 % d. Th.) 2-Amino-4-chlor-3-cyan-5-formyl-thiophen.

45

Zers.-P.: 270 °C (aus Eisessig), IR (KBr): 3377, 3298, 3156 (NH₂), 2216 (C=N), 1623 cm⁻¹ (C=O).

Beispiel 18

50



Man erhitzt eine Mischung aus 9,7 Teilen N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-5-formyl-thienyl-2)-formamidin, 2,8 Teilen Hydroxylamin-hydrochlorid, 3,3 Teilen Natriumacetat und 50 Teilen Dimethylformamid unter Rühren 3 h auf 50 °C. Anschließend gibt man die Lösung in 200 Teile Wasser, saugt den Niederschlag ab und trocknet ihn. Man erhält 8,5 Teile (83 % d. Th.) N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-5-(N-hydroxy-formimidyl)-thienyl-2)-formamidin

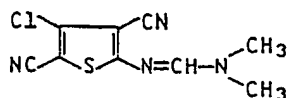
60

Schmp.: 199 °C (aus Eisessig), IR (KBr): 2220 - (C=N), 1639 cm⁻¹ (C=N).

Beispiel 19

65

10

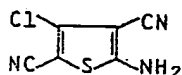


Zu 70 Teilen Dimethylformamid werden unter Eiskühlung 4,6 Teile Phosphoroxitrichlorid gegeben, anschließend rührt man die Mischung noch 0,5 h bei 5 -10 °C und trägt dann 7,7 Teile N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-5-(N-hydroxy-formimidyl)-thienyl-2)-formamidin ein. Die Lösung wird noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt und

dann in 200 Teile Wasser gegeben. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 6,1 Teile (85 % d. Th.) N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3,5-dicyan-thienyl-2)-formamidin.

Schmp.: 226 °C (aus Eisessig), IR, (KBr): 2235, 2225 (C≡N), 1628 cm⁻¹ (C=N).

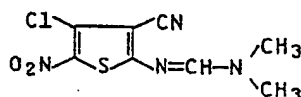
Beispiel 20



Eine Mischung aus 5,4 Teilen N,N-Dimethyl-N'-(4-chloro-3,5-dicyan-thienyl-2)-formamidin, 40 Teilen Ethanol und 4,5 Teilen konz. Salzsäure wird 2 h zum Sieden erhitzt, heiß filtriert und das Filtrat in 100 Teile Wasser gegeben. Nach dem Absaugen des ausgefallenen Niederschlags wird dieser mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 3,8 g (92 % d. Th.) 2-Amino-4-chlor-3,5-dicyan-thiophen.

Schmp.: 259 °C (aus Eisessig), IR, (KBr): 3435, 3334, 3206, (NH₂), 2210 cm⁻¹ (C≡N).

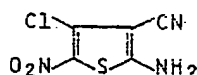
Beispiel 21



21,3 Teile N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-thienyl-2)-formamidin werden unter Eiskühlung in 100 Teile 100 %ige Salpetersäure eingetragen. Man läßt die Mischung 1 h bei Raumtemperatur rühren, fällt sie dann auf Eiswasser, saugt den entstandenen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser. Nach dem Trocknen erhält man 18,8 Teile (73 % d. Th.) N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-5-nitro-thienyl-2)-formamidin.

Zers.-P.: 254 °C (aus Eisessig)

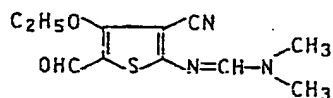
Beispiel 22



Eine Mischung aus 5,2 Teilen N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-5-nitro-thienyl-2)-formamidin, 50 Teilen Ethanol und 5 Teilen konz. Salzsäure wird 3 h zum Sieden erhitzt und anschließend auf Eiswasser gegeben. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 3,2 Teile (79 % d. Theorie) 2-Amino-4-chlor-3-cyan-5-nitro-thiophen.

Zers.-P.: 227 °C (aus o-Dichlorbenzol)

Beispiel 23



In 700 Teile Dimethylformamid wurden unter Eiskühlung 200 Teile Phosphoroxichlorid getropft. Danach ließ man 168 Teile 2-Amino-3-cyan-4-ethoxythiophen (Bsp.1) einlaufen und rührte 4 Stunden bei 40 °C nach. Nun wurden 100 Teile Methanol zugetropft und 200 Teile wasserfreies Natriumacetat eingetragen. Danach verrührte man das Reaktionsgemisch mit 100 Teilen Eis und tropfte 300 Teile

50 %ige Natriumhydroxidlösung zu. Man rührte über Nacht, saugte ab und wusch mit Wasser. Nach dem Trocknen erhielt man 181 Teile der Verbindung der angegebenen Konstitution mit einem Schmelzpunkt von 132 -133 °C.

Analyse:

$C_{11}H_{13}N_3O_2S$ (251)

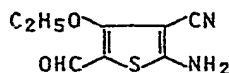
ber: C52,6 H5,2 N16,7 O12,8 S12,8

gef: 52,7 5,3 16,7 12,9 12,5

20

Beispiel 24

25



168 Teile 2-Amino-3-cyan-4-ethoxythiophen (Bsp. 1) werden in 500 Teilen Dimethylformamid gelöst. Dazu tropft man unter Rühren 200 Teile Phosphoroxichlorid. Die Reaktion ist exotherm, die Zutropfgeschwindigkeit wird so eingestellt, daß die Temperatur der Reaktionsmischung 50 ° nicht übersteigt. Man läßt 4 Stunden bei 50 ° nachrühren, setzt 50 Teile Eis zu und rührt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Diese Lösung läßt man in 2000 Teile 12,5

%ige Natriumhydroxidlösung einlaufen und hält die Temperatur bei 20 bis 30°C. Nach achtstündige Rühren bei Raumtemperatur wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 185 Teile 2-Amino-3-cyan-4-ethoxy-5-formylthiophen. Eine aus Pentanol umkristallisierte Probe schmilzt bei 245 -246 ° und zeigt folgende Analysenwerte:

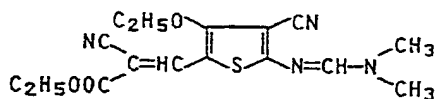
$C_8H_8N_2O_2S$ (196)

ber: C49,0 H4,1 N14,3 O16,3 S16,3

gef: 49,2 4,2 14,3 16,6 15,9

50

Beispiel 25



60

168 Teile 2-Amino-3-cyan-4-ethoxythiophen (Bsp. 1) werden in 750 Teilen Dimethylformamid gelöst und unter Kühlen bei 20 -30 ° mit 200 Teilen Phosphoroxichlorid versetzt. Nach 8 stündigem Rühren tropft man ein Gemisch von 120 Teilen Cyanessigsäureethylester und 250 Teilen absolutem Ethanol zu und setzt danach 400 Teile wasser-

freies Natriumacetat zu. Man rührt über Nacht bei Raumtemperatur und verdünnt dann mit 1500 Teilen Wasser. Nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen erhält man 294 Teile der Verbindung obiger Formel in form brauner Kristalle. Eine aus Ethanol umkristallisierte Probe schmilzt bei 153 -154 ° und zeigt folgende Analysenwerte:

12

$C_{16}H_{18}N_4O_3S$ (346)

ber: C55,4 H5,2 N16,2 O13,9 S9,4

gef: 55,1 5,2 16,1 14,0 9,4

Ersetzt man den Cyanessigsäureethylester durch
äquivalente Mengen der Methylenverbindungen 10



, so erhält man bei gleicher Arbeitsweise die folgenden
Verbindungen:

20

25

30

35

40

45

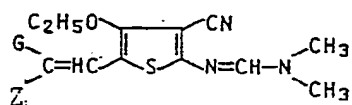
50

55

60

65

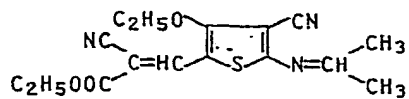
13



| G | Z | | Fp |
|-----|------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| -CN | -CN | braune Kristalle | 221-222° (Dimethylformanid) |
| -CN | -COOCH ₂ H ₉ | gelbbraune Kristalle | 126-127° (Toluol) |
| -CN | | orangerote Kristalle | > 350° (Dimethylformanid) |
| | | | |
| | | gelbbraune Kristalle | 293-294° (Dimethylformanid) |
| | | rotviolette Kristalle | 275-276° (Dimethylformanid) |
| | | orangerot in Wasser löslich | > 350° |

Beispiel 26

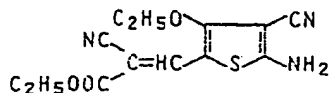
55



65

In 1500 Teile wasserfreies Ethanol werden 115 Teile Cyanessigsäureethylester und 251 Teile der nach Bsp. 23 erhaltenen Verbindung eingetragen, dann wird 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und bei 50 °C getrocknet. Man erhält 278 Teile braune Kristalle, die Verbindung ist mit der nach Bsp. 25 erhaltenen identisch.

Beispiel 27



16

In ein Gemisch aus 500 Teilen N-Methylpyrroliden, 500 Teilen Wasser und 200 Teilen conc. Salzsäure werden 346 Teile der nach Bsp. 26 erhaltenen Verbindung eingetragen und dann wird 4 Stunden bei 100°C gerührt.

Danach gibt man weitere 500 Teile Wasser zu, läßt erkalten und saugt ab. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen erhält man 284 Teile einer gelben Verbindung;

20

Schmelzpunkt 222 -223° (aus Essigsäure).

Analyse:

 $C_{13}H_{13}N_3O_3S$ (291)

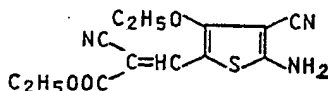
ber: C53,6 H4,5 N14,4 O16,5 S11,0

gef: 54,0 4,8 14,0 16,5 10,7

30

Beispiel 28

35



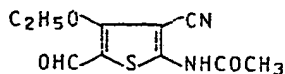
196 Teile 2-Amino-3-cyan-4-ethoxy-5-formylthiophen - (Bsp. 24) und 125 Teile Cyanessigsäureethylester werden in 800 Teilen N-Methylpyrrolidon gelöst und mit 20 Teilen einer gesättigten wässrigen Natriumacetatlösung versetzt.

45

Man rührt 12 Stunden bei 25 ° und verdünnt dann mit 2000 Teilen Wasser. Nach dem Absaugen und Trocknen erhält man 259 Teile der Verbindung, die nach IR-Spektren mit der nach Bsp. 27 hergestellten Verbindung identisch ist.

50

Beispiel 29



In 1000 Teile Dimethylformamid werden 210 Teile 2-Acetylamino-3-cyan-4-ethoxythiophen (Bsp. 7) eingetragen. Dazu läßt man innerhalb von 4 Stunden 200 Teile Phosphoroxichlorid tropfen. Nach 4 stündigem Nachrühren bei 60 ° bringt man den entstandenen Kristallbrei durch Zugabe von 600 Teilen Eis in Lösung. Diese Lösung wird in 2000 Teile 12,5 %ige Natriumhydroxidlösung eingerührt

60

und nach 6 Stunden mit Salzsäure angesäuert. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Man erhält nach dem Trocknen 201 Teile 2-Acetylamino-3-cyan-4-ethoxy-5-formylthiophen. Eine aus Dimethylformamid umkristallisierte Probe zeigt einen Schmelzpunkt von 276-277 ° und folgende Analysenwerte:

65

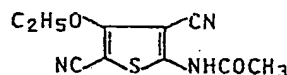
$C_{10}H_{10}N_2O_3S$ (238)

ber: C50,4 H4,2 N11,8 O20,1 S13,5

gef: 50,5 4,3 11,9 20,4 13,2

Beispiel 30

10



Ein Gemisch von 1000 Teilen Dimethylformamid, 1000 Teilen Wasser, 100 Teile Hydroxylammoniumchlorid, 100 Teilen Natriumacetat und 238 Teilen der nach Bsp. 29 erhaltenen Verbindung wird 6 Stunden bei 100 ° gerührt. Nach dem Erkalten verdünnt man mit weiteren 1000 Teilen Wasser, saugt ab und trocknet bei 100 °. Das getrocknete Produkt wird in 900 Teilen Acetanhydrid 4 Stunden unter

20

Rückfluß gekocht, das Acetanhydrid dann durch Zutropfen von 60 Teilen Wasser zersetzt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 188 Teile 2-Acetylamino-3,5-dicyan-4-ethoxythiophen in Form graustichiger Kristalle. Eine aus Dimethylformamid umkristallisierte Probe hat einen Schmelzpunkt von 267-268 °C und folgende Analyse:

25

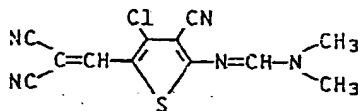
$C_{10}H_9N_3O_2S$ (235)

ger: C51,1 H3,8 N17,9 O13,6 S13,6

gef: 51,0 3,7 17,6 14,0 13,4

35

Beispiel 31



45

54,3 Teile N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-5-formylthienyl-2-)-formamidin, 14,9 Teile Malonsäuredinitril, 1 Teil β -Alanin und 200 Teile Dimethylformamid werden 1 h auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. saugt man das ausgefallene orangefarbene Produkt ab, wäscht es mit Dimethylformamid und dann mit Wasser und trocknet es. Man erhält 50 Teile (77% d.Th.) einer goldgelben Verbindung der obigen Konstitution.

50

Schmp: 257 °C (aus DMF), IR (KBr): 2230, 2218 (C≡N), 1625, 1569 cm^{-1} (C=C, C=N).

$\lambda_{max}(CH_2Cl_2)$: 458 nm, ϵ : 40 800

55

$C_{12}H_8ClN_5S$ (289,5)

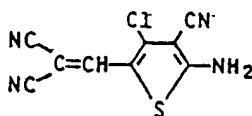
Ber.: C49,7 H2,8 Cl12,3 N24,2 S11,1

Gef.: 49,6 2,7 12,4 24,2 11,0

Beispiel 32

65

16



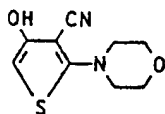
56 Teile 2-Amino-4-chlor-3-cyan-5-formylthiophen, 19,8 Teile Malonsäuredinitril, 1 Teil β -Alanin und 200 Teile Dimethylformamid werden 3 h auf 100 °C erhitzt, anschließend gibt man die Reaktionsmischung auf Eiswasser. Der gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 65,3 Teile (93 % d. Th.) der obigen Verbindung.

10

Schmp: > 300 °C

Beispiel 33

15.



Man legt 26 Teile Chloracetylchlorid und 39, 1 Teile Cyanessigsäurethiomorpholid in 140 Teilen Dimethylformamid vor und tropft unter Eiskühlung 46,5 Teile Triethylamin zu. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur fällt man die Lösung auf Wasser, saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und trocknet ihn. Man erhält 30 Teile (62 % d. Th.) 3-Cyan-4-hydroxi-2-morpholinothiophen.

25

Schmp: 191 °C (Aus Eisessig), IR (KBr): 2204 (C=N), 1649 (C=O), 1562 cm^{-1} (C=C).

30

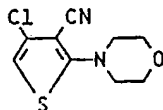
 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (210)

Ber.: C51,4 H4,8 N13,3 O15,2 S15,3

Gef.: 51,6 4,9 13,3 15,3 15,1

40

Beispiel 34



50

Zu einer Mischung aus 10,5 Teilen 3-Cyan-4-hydroxi-2-morpholinothiophen, 5,1 Teilen Triethylamin und 50 Teilen Tetrahydrofuran tropft man 77 Teile Phosphoroxitrichlorid und erhitzt anschließend 1 h zum Sieden. Dann fällt man den Ansatz auf Wasser, saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und trocknet ihn. Man erhält 9,7 Teile (85 % d.Th.) 4-Chlor-3-cyan-2-morpholinothiophen.

55

Schmp: 128 °C (aus iso-Propanol), IR, (KBr): 3109 - (CH), 2212 cm^{-1} (C=N).

60

65

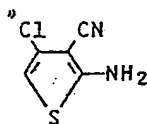
$C_9H_3ClN_2OS$ (228,5)

Ber.: C47,3 H4,0 Cl15,5 N12,3 O7,0 S14,0

Gef.: 47,0 4,0 15,3 12,0 7,4 13,9

Beispiel 35

10



20

Zu einer Mischung aus 14 Teilen 2-Amino-3-cyan-4-hydroxithiophen, 7,9 Teilen Pyridin und 70 Teilen Tetrahydrofuran gibt man 15,3 Teile Phosphoroxitrichlorid und erhitzt anschließend 1 h zum Sieden. Nach dem Abkühlen

gibt man den Ansatz auf Wasser, läßt über Nacht stehen, saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und trocknet ihn. Man erhält 9,4 Teile (60 % d.Th) 2-Amino-4-chlor-3-cyan-thiophen.

25

Schmp: 230 °C (aus Eisessig), IR (KBr): 3418, 3329, 3210, (NH₂), 3118 (CH), 2215 (C≡N), 1627 cm⁻¹

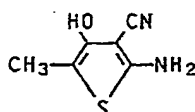
$C_5H_3ClN_2S$ (158,5)

Ber.: C37,9 H1,9 Cl22,4 N17,7 S20,2

Gef.: 37,9 1,8 22,1 17,2 20,8

35

Beispiel 36



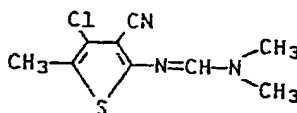
45

Die Herstellung der Verbindung erfolgt wie in Beispiel 4 beschrieben, anstelle von Chloracetylchlorid wird α-Chloropropionylchlorid eingesetzt. Man erhält in 50%iger Ausbeute das 2-Amino-3-cyan-4-hydroxi-5-methyl-thiophen, das laut Schmelzpunkt und IR-Spektren mit der nach Beispiel 3 hergestellten Verbindung identisch ist.

Beispiel 37

50

55



65

Wie in Beispiel 16 beschrieben, erhält man aus 15 Teilen Phosphoroxitrichlorid, 100 Teilen Dimethylformamid und 12,3 Teilen 2-Amino-3-cyan-4-hydroxi-5-methyl-thiophen 14 Teile (77 % d.Th.) N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-5-methylthienyl-2-yl)-formamidin.

Schmp: 84 °C, IR (KBr): 2216 (C≡N), 1622 cm⁻¹ (C=N)

18

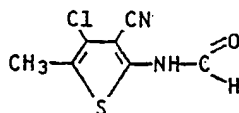
$C_9H_{10}ClN_3S$ (227,5)

Ber.: C47,5 H4,4 Cl15,6 N18,5 S14,1

Gef.: 47,5 4,4 15,7 18,4 14,0

Beispiel 38

10



20

6,8 Teile N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-5-methyl-thienyl-2)-formamidin, 30 Teile Ameisensäure und 30 Teile Wasser werden 1 h zum Sieden erhitzt, das ausgefallene Produkt wird kalt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 5,6 Teile (93 % d.Th) N-(4-chlor-3-cyan-5-methyl-thienyl-2)-formamid.

Schmp: 258 °C, IR (KBr): 3170 (NH), 2224 (C≡N), 1685, 1644, 1580 cm^{-1} (C=O)

25

$C_7H_5ClN_2OS$ (200,5)

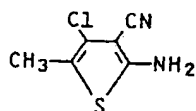
Ber.: C41,9 H2,5 Cl17,7 N14,0 O8,0 S16,0

Gef.: 42,0 2,6 17,8 13,9 8,4 15,8

35

Beispiel 39

40



Eine Mischung aus 6,1 Teilen N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-5-methyl-thienyl-2)-formamidin, 50 Teilen Ethanol und 2 Teilen konz. Salzsäure wird 1 h zum Sieden erhitzt. Anschließend gibt man das Gemisch in eine verdünnte wässrige Natriumacetatlösung, saugt den Niederschlag ab und trocknet ihn. Man erhält 4 Teile (86 % d.Th) 2-Amino-4-chlor-3-cyan-5-methyl-thiophen.

Schmp: 158 °C, IR (KBr): 3420, 3323 ($-NH_2$), 2214, cm^{-1} (C≡N).

50

55

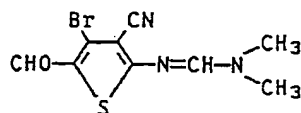
C_6H_5ClNS (172,5)

Ber.: C41,7 H2,9 Cl20,5 N16,2 S18,6

Gef.: 42,0 3,1 20,0 16,4 18,0

Beispiel 40

65



Zu 700 Teilen Dimethylformamid werden unter Eiskühlung 400 Teile Phosphoroxitribromid gegeben, die Mischung wird noch 0,5 h bei 5 -10 °C gerührt, dann werden 78 Teile 2-Amino-3-cyan-4-hydroxi-thiophen eingetragen. Man rührt die Lösung 1 h bei 70 °C nach und gibt sie

10 dann in 2000 Teile Eiswasser. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 94 Teile (59 % d.Th) N,N-Dimethyl-N'-(4-brom-3-cyan-5-formyl-thienyl-2)-formamidin.

15 Schmp: 220 °C (aus Eisessig), IR, (KBr): 2222 - (C≡N), 1620 cm⁻¹ (C=O):

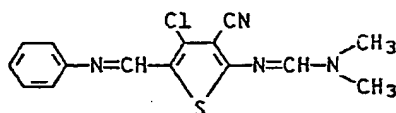
C₉H₈BrN₃OS (286)

Ber.: C37,8 H2,8 Br27,9 N14,7 O5,6 S11,2

Gef.: 37,9 3,3 27,5 14,6 6,0 11,1

Beispiel 41

25



35

Eine Mischung aus 12,1 Teilen N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-5-formyl-thienyl-2)-formamidin, 9,3 Teilen Anilin und 100 Teilen Methylglykol wird 1 h zum Sieden erhitzt. Dann wird der Niederschlag kalt abgesaugt, mit Methylglykol und anschließend mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 11,9 Teile (75 % d.Th) N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-5-phenyl-iminomethyl-thienyl-2)-formamidin.

40 Schmp: 174 °C (aus Methylglykol), IR (KBr): 2220 - (C≡N), 1634 cm⁻¹ (C=N)

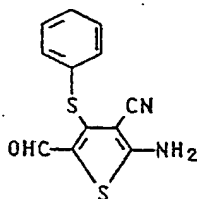
C₁₅H₁₃ClN₄S (316,5)

Ber.: C56,9 H4,1 Cl11,2 N17,7 S10,1

Gef.: 56,8 4,1 11,2 17,4 10,0

50

Beispiel 42



65

20

Zu einer Lösung aus 11 Teilen Thiophenol, 5,4 Teilen einer 30 %igen methanolischen Natriummethylatlösung und 100 Teilen Methanol gibt man 18,7 Teile 2-Amino-4-chlor-3-cyan-5-formylthiophen. Die Mischung wird 0,5 h zum

Sieden erhitzt, dann läßt man abkühlen, saugt das ausgefallene Produkt ab, wäscht es mit Methanol und dann mit Wasser und trocknet es. Man erhält 21 Teile (81 % d.Th) 2-Amino-3-cyan-5-formyl-4-phenylthio-thiophen.

5

Schmp: 230 °C (aus Eisessig), IR (KBr): 3360, 3292, 3142 (NH₂), 2220 (C≡N), 1643, 1621, 1588 cm⁻¹ (C=O, C=C).

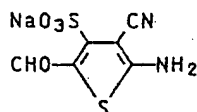
C₁₂H₈N₂O₂S₂ (260)

Ber.: C55,4 H3,1 N10,8 O6,2 S24,6

Gef.: 55,3 3,2 10,7 6,6 24,0

Beispiel 43

20



Man erhitzt 93,3 Teile 2-Amino-4-chlor-3-cyan-5-formyl-thiophen, 126 Teile Natriumsulfit und 300 Teile Wasser 2 h zum Sieden, gibt dann unter Eiskühlung 200 Teile konz. Salzsäure zu und läßt die Mischung über Nacht

30

stehen. Dann saugt man ab, wäscht den Rückstand mit wenig Eiswasser und trocknet ihn. Man erhält 85 Teile (67 %d. Th) Natrium-(2-amino-3-cyan-5-formyl-thienyl-4)-sulfonat.

Schmp: > 300 °C, IR (KBr): 3385, 3303, 3191 (NH₂), 2233 (C≡N), 1608 cm⁻¹ (C=O)

35

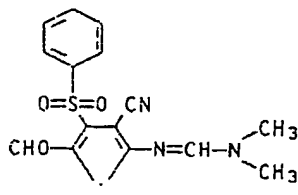
C₆H₃N₂NaO₄S (254)

Ber.: C28,4 H1,2 N11,0 Na9,1 O25,2 S25,2

Gef.: 28,3 1,2 10,9 8,7 25,7 24,7

Beispiel 44

45



Eine Mischung aus 12,1 Teilen N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-5-formyl-thienyl-2)-formamidin, 8,8 Teilen Natriumphenylsulfonat und 70 Teilen Methylglykol wird 1 h zum Sieden erhitzt. Das ausgefallene Produkt wird dann kalt abgesaugt, mit Methylglykol und dann Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 9,7 Teile, N,N-Dimethyl-N-(3-cyan-5-formyl-4-phenylsulfonamidothienyl-2)-formamidin.

60

Schmp: 262 °C, IR (KBr): 2225 (C≡N), 1649, 1622 cm⁻¹ (C=N, C=O).

65

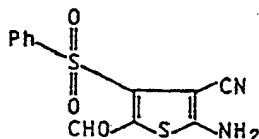
$C_{15}H_{13}N_3O_3S$ (347)

ber.: C 51,9 H 3,8 N 12,1 O 13,8 S 18,5

Gef.: 52,0 3,9 12,1 14,0 18,6

Beispiel 45

10



Zu einer Mischung aus 93,3 g 2-Amino-4-chlor-3-cyan-5-formyl-thiophen in 500 Teilen Methylglykol wird eine Lösung von 82 Teilen Natriumphenylsulfonat in 500 Teilen Wasser gegeben und das Reaktionsgemisch 6h zum Sieden erhitzt. Anschließend wird die Lösung heiß filtriert und das

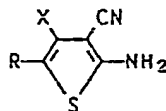
25

Filtrat über Nacht stehen gelassen. Das ausgefallene Produkt wird dann abgesaugt mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 121 Teile (83 % d.Th.) 2-Amino-3-cyan-5-formyl-4-phenylsulfonyl-thiophen.

Zers.-P.: 230°C (aus. Eisessig), JR (KB.): 3316, 3217 (NH₂), 2220 (CN), 1648, 1626, 1609 cm⁻¹.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel

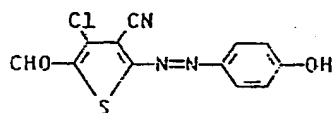
30



eignen sich als Diazokomponenten und können beispielsweise in Eisessig/Propionsäuremischungen oder in Schwefelsäure mit Nitrosylschwefelsäure diazotiert und anschließend mit Kupplungskomponenten umgesetzt werden.

40

Beispiel 46



9,3 Teile 2-Amino-4-chlor-3-cyan-5-formylthiophen werden bei maximal 20 °C in 60 Teilen konz. Schwefelsäure gelöst, dann werden zu dieser Lösung bei 0 -5 °C 16,6 Teile Nitrosylschwefelsäure (11,5 % N₂O₅) getropft. Man rührt noch 4 h bei 0 -5 °C und läßt die so erhaltene Diazoniumsalzlösung bei 0 °C in eine Mischung aus 4,7 Teilen Phenol, 3 Teilen Natriumhydroxid, 0,5 Teilen Amido-

55

sulfonsäure, 200 Teilen Wasser und 400 Teilen Eis langsam einlaufen. Nach beendeter Kupplung wird der Farbstoff neutral gewaschen und getrocknet. Man erhält 12,2 Teile (84 % d.Th.) des gelben Farbstoffs der obigen Formel.

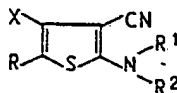
$\lambda_{max}(CH_2Cl_2)$: 438 nm, ϵ : 24200

Ansprüche

60

1. Thiophenderivate der allgemeinen Formel I

65



in der

X Fluor, Chlor, Brom, SO₂Y oder gegebenenfalls substituiertes Hydroxy oder Mercapto,

Y Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl, Chlor oder gegebenenfalls substituiertes Hydroxy oder Amino,

R Wasserstoff, C₁-bis C₈-Alkyl oder ein durch elektrophile Substitution einführbarer Rest oder eine Rest der Formel -CH=T, wobei T der Rest einer methylenaktiven Verbindung oder eines Amins ist,

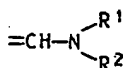
10 R¹ Wasserstoff, Acyl oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl oder Alkenyl,

R² Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Alkenyl,

15 R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoff ein gesättigter Heterocyclus und

R¹ und R² zusammen ein Rest der Formel

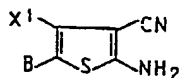
20



sind.

30

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der Formel



in der

X¹ Chlor, Hydroxy, C₁-bis C₈-Alkoxy oder -Alkylthio, Methylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Hydroxysulfonyl, Phenoxy oder Phenylthio und

B Wasserstoff, C₁-bis C₈-Alkyl, Formyl, Acetyl, Nitro, Hydroxysulfonyl oder Cyan sind.

3. Verbindungen gemäß der Formel in Anspruch 2, wobei

X¹ Chlor, Methoxy, Ethoxy, Phenylthio, Methylsulfonyl oder Phenylsulfonyl und

B Formyl sind.

4. Verbindungen gemäß der Formel in Anspruch 2, wobei

X¹ Chlor, Methoxy, Ethoxy, Phenylthio, Methylsulfonyl oder Phenylsulfonyl und

B Cyan sind.

40

5. Verbindungen gemäß der Formel in Anspruch 2, wobei

X¹ Chlor, Methoxy, Ethoxy, Phenylthio, Methylsulfonyl oder Phenylsulfonyl und

45

B Nitro sind.

6. Verbindungen gemäß der Formel in Anspruch 2, wobei

50

X¹ Chlor, Methoxy, Ethoxy, Phenylthio, Methylsulfonyl oder Phenylsulfonyl und

B Hydroxysulfonyl sind

55

7. Verbindungen gemäß der Formel in Anspruch 2, wobei

X¹ Chlor, Methoxy, Ethoxy, Phenylthio, Methylsulfonyl oder Phenylsulfonyl und

60

B ein Rest der Formel CH=T ist, wobei T



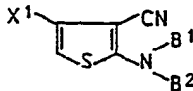
bedeutet und

Z: Wasserstoff, Cyan, Carboxyl, Carbonester, gegebenenfalls substituiertes Carbamoyl, Benzimidazolyl, Benzoxazolyl

oder Benzthiazolyl ist.

8. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der Formel

5



in der

B¹ Wasserstoff, C₁-bis C₄-Alkyl, C₂-oder C₃-Hydroxyalkyl, Cyanethyl, C₁-bis C₄-Alkoxy-carbonyl-ethyl, C₁-bis C₄-Alkyl-oxo-ethyl, Allyl, Benzyl, Phenylethyl oder Cyclohexyl,

B² Wasserstoff, C₁-bis C₄-Alkyl, C₂-oder C₃-Hydroxyalkyl, Cyanethyl, C₁-bis C₄-Alkoxy-carbonyl-ethyl, C₁-bis C₄-Alkyl-oxo-ethyl oder Allyl oder B¹ und B² zusammen mit dem

Stickstoff Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, Piperazino, N-Methylpiperazino oder N-β-hydroxyethylpiperazino sind und

X¹ die für Anspruch 2 angegebene Bedeutung hat.

9. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 als Diazo-oder Kupplungskomponenten.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

24



| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|--|--|---|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4) |
| Y | DE-A-2 304 201 (ICI) * Ansprüche * | 1 | C 07 D 333/38 C 07 D 333/44 C 07 D 409/06 C 09 B 29/06 |
| Y | DE-A-2 553 621 (ICI) * Ansprüche * | 1 | |
| A | DE-A-2 513 337 (BASF) * Ansprüche * | 1 | |
| P,X | CHEMICAL ABSTRACTS, Band 104, Nr. 3, 20. Januar 1986, Seite 476, Nr. 19505f, Columbus, Ohio, US; & JP - A - 60 161 978 (MITSUI TOATSU CHEMICALS INC.) 23-08-1985 * Zusammenfassung * | 1,2,8, 9 | |
| P,Y | EP-A-0 150 034 (BASF) * Ansprüche * | 1,9 | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) C 07 D 333/00 C 07 D 409/00 |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt. | | | |
| Recherchenort DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 03-06-1986 | |
| | | Prüfer CHOULY J. | |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | | | |

THIS PAGE BLANK (USPTO)